

Über Salze des 2,4,6-Triamino-triazins-(1,3,5) [Melamins].

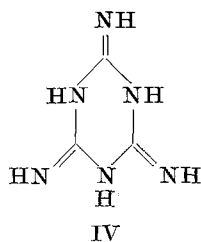
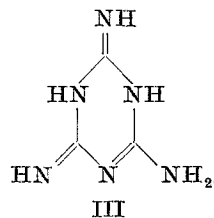
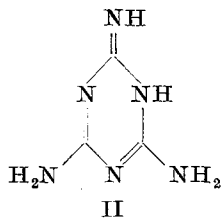
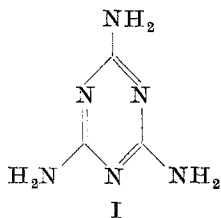
Von
Kurt Rehnelt.

Aus dem Laboratorium des Klebstoffwerkes der Fa. Henkel & Cie. GmbH.,
Düsseldorf.

(Eingelangt am 22. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Es wurden Salze des 2,4,6-Triamino-triazins-(1,3,5) hergestellt und einige davon auf ihre Wirksamkeit gegenüber Mikroorganismen geprüft.

Bei den Reaktionsprodukten von Triamino-triazin (I) mit Säuren handelt es sich in den meisten Fällen um Anlagerungsverbindungen im Sinne *Radlbergers*¹ an die gewöhnlich einsäurig reagierende Base (III), I tritt noch in einer 2- und 3wertigen Form auf. *Ostrogovich*² gibt dafür die Formulierungen I, II und III.

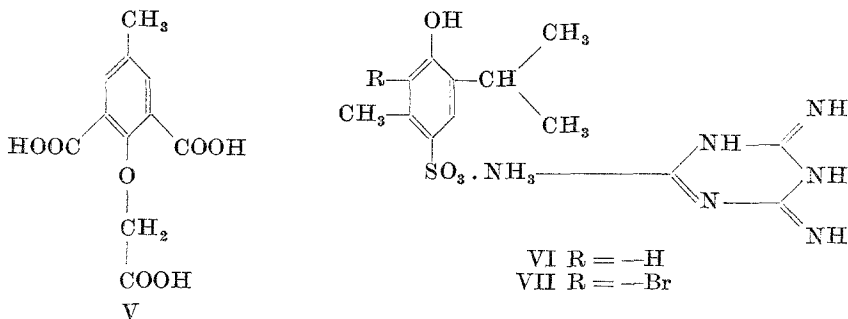


¹ L. Radlberger, Mh. Chem. 29, 948 (1908).

² A. Ostrogovich, Gazz. chim. ital. 65, 566 (1935).

Endglied dieser Reihe ist das Isomelamin (IV). Eigene Untersuchungen beschränken sich auf die Herstellung neuer Salze, von denen einige auf ihre antibiotische Wirkung geprüft wurden. Andere wieder könnten zum mikrochemischen Nachweis von I benützt werden und eignen sich auch, besonders die schwerlöslichen Verbindungen, zur Abscheidung von Melamin. Neben den neu hergestellten Verbindungen wurde unter anderem das Dimelamin-hydrosulfat-dihydrat³, das Salz des [Benzol-sulfonsäure-(1)]-<4-azo-1>-naphthols-(2)¹ und das Melamin-dihydrooxalat² erhalten.

Die Substanzen zeigen keine Schmp., sondern nur Zersp., wobei das Salz der [p-Methyl-o,o-dicarboxy-phenoxy-(1)]-essigsäure (V) einen relativ niedrigen Zersetzungspunkt besitzt. Besonders stabil ist das Phosphat⁴, welches nach seiner Zusammensetzung 2wertiges Melamin enthalten sollte. Es ist bis 360° unverändert. In wäßriger Lösung werden die Verbindungen durch Natron- oder Kalilauge vollkommen gespalten. Das o-Bromthymol-p-sulfonsäuresalz wird z. B. bei 150 bis 200° (geschlossenes Rohr) — analog dem Kaliumsalz⁵ — im sauren Bereich in o-Bromthymol und Melaminsulfat zersetzt.



Nachfolgend in Tabelle 1 eine Zusammenstellung der Verbindungen.

Über die Wertigkeit des Melamins und die Kristallform der Salze lassen sich unter Berücksichtigung der von *Byk*⁶, *Liebig*⁴, *Claus*⁷, *Jäger*³, *Drechsel*³, *Nencki*⁸, *Zimmermann*⁹, *Hofmann*¹⁰, *Ponomarew*¹¹, *Andreasch*¹²,

³ *J. H. Jäger*, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 1555 (1876). — *E. Drechsel*, J. prakt. Chem. (2) 13, 332 (1876).

⁴ *J. Liebig*, Ann. Chem. 10, 23 (1834); dort wird eine Zusammensetzung nicht angegeben.

⁵ *A. Claus* und *E. Krause*, J. prakt. Chem. (2) 43, 344 (1891).

⁶ *S. Byk*, J. prakt. Chem. (2) 20, 345 (1879).

⁷ *A. Claus*, Ann. Chem. 179, 123 (1875).

⁸ *M. Nencki*, J. prakt. Chem. (2) 17, 236 (1878).

⁹ *C. Zimmermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 289 (1874).

¹⁰ *A. W. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2759, 2760 (1885).

¹¹ *J. Ponomarew*, J. Soc. phys. chim. russe 8, 215 (1876).

¹² *R. Andreasch*, Chem. Zbl. 1927 II, 1033.

Tabelle I.

Nr.	Salz der	Formel	Zersp.	Kristallform
1	Orthophosphorsäure	$3 C_3H_6N_6, 2 H_3PO_4 + H_2O$	360°	federartige Kristallbüscheln
2	Perchlorsäure	$C_3H_6N_6, HClO_4 + H_2O$	subl.	Nadelbüscheln
3	Monochloressigsäure	$C_3H_6N_6, C_2H_3O_2Cl$	—	lange seidige Nadeln
4	Dichloressigsäure	$C_3H_6N_6, C_2H_3O_2Cl_2 + H_2O$	—	Nadeln in Doppelfächern
5	β -Naphthalinsulfonsäure	$C_3H_6N_6, C_{10}H_8O_3S$	—	lange, sechsseitige Blättchen
6	α -Naphthalinsulfonsäure	$C_3H_6N_6, C_{10}H_8O_3S + H_2O$	320°	kurze, sechsseitige Blättchen
7	p-Anilinsulfonsäure	$C_3H_6N_6, C_6H_7O_3NS + H_2O$	—	kurze, achtseitige Blättchen
8	p-Toluolsulfonsäure	$C_3H_6N_6, C_7H_8O_3S + H_2O$	320°	lange Nadeln, welche bei Spaltung noch Blättchenform erkennen lassen
9	p-Thymolsulfonsäure	$C_3H_6N_6, C_{10}H_{14}O_4S + 2 H_2O$	—	Nadeln oder zu Nadeln ausgeartete sechsseitige Blättchen
10	[p-Methyl-o',o'-dicarboxy-phenoxy-(1)]-essigsäure	$C_3H_6N_6, C_{11}H_{10}O_7 + H_2O$	260°	Nadeln
11	o-Bromthymol-p-sulfonsäure	$C_3H_6N_6, C_{10}H_{13}O_4BrS + 2 H_2O$	300°	zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche schräg abgeschnitten sind
12	Chromsäure	$2 C_3H_6N_6, H_2CrO_4$	—	bäumchenförmig verzweigte, lange orangefgelbe Nadeln

*Ostrogovich*² und *Radlberger*¹ hergestellten Verbindungen einige Aussagen machen. Gegen aromatische Sulfonsäuren verhält sich das Triazin nach den bisherigen Versuchen wie eine einsäurige Base. Bei schwachen Säuren aliphatischer Natur treten auch noch höhere Wertigkeiten auf (Dioxalat). Gegen Phosphorsäure verhält es sich zweiwertig.

Die Kristallform der Salze von Arylsulfonsäuren ist die von Blättchen. C-Seitenketten verzerren die Blättchen zu Nadeln; beim Vorliegen von NH₂-Gruppen dagegen bleibt der Blättchencharakter erhalten. Auch bei Einführung der Azogruppe tritt die Blättchenform noch auf, sie ist hier fast rhombisch. Halogenisierte Fettsäuren geben nadelige Salze. Bei SO₃H-gruppenfreien aromatischen Säuren sind die Kristalle der Salze nadelförmig. Die Einführung von Halogen (Brom) in den Kern verändert die an und für sich schon nadeligen Kristalle des p-Thymolsulfonsäuresalzes nicht besonders merklich.

Unter der Quarzlampe (UV-Schwarzfilter) mit Licht der Wellenlänge von 366 m μ gab das Salz der [Benzolsulfonsäure-(I)]-<4-azo-1>-naphthol-(2)-Verbindung keine, der α -Naphthalinsulfonsäure eine intensiv hellblaue, der Monochloressigsäure hellblaue, der p-Anilinsulfonsäure und p-Thymolsulfonsäure schwach orange, der o-Bromthymol-p-sulfonsäure keine Fluoreszenzfarbe. Das Bariumsalz der o-Bromthymol-p-sulfonsäure gab eine schwach orange Färbung.

Einen kleinen Überblick über die bakterio-statische Wirkung vermittelt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Nr. des Salzes	Staph. aureus	Bact. coli	Proteus	Mycobact. phlei	Mycobact. lacticola
2	+	—	—	+	n. b.
3	+	+	++	+++	n. b.
6	—	+	—	+	n. b.
7	—	—	—	—	n. b.
8	—	+	+	+	n. b.
9	—	+	+	+++	+
10	—	+	++	+	n. b.
13	—	—	+	++	n. b.

(— = keine, + = sehr geringe, ++ = geringe, +++ über 1 cm \varnothing Hemmzone, n. b. = nicht bestimmt.)

Experimenteller Teil.

Es wurde in wäbr. Lösung gearbeitet. Alle Zersp. sind auf der Heizbank gemessen. Das Perchlorat ist, wie auch das anderer Amine¹³, relativ beständig. Die Bromierung bei Salz Nr. 11 (VII) erfolgte nach *Claus* und *Krause*⁵, die Sauerstoffbestimmung nach *Unterzaucher*¹⁴. Bei Salz Nr. 13

¹³ *K. A. Hofmann, A. Metzler* und *K. Höbold*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1080 (1910).

¹⁴ *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940); Mikrochem. **36/37**, 706 (1951).

Tabelle 3 (Analysenbelege).

Salz Nr.	Formel	C	H	O	N	Cl	Br	S	P	Cr
1	$C_9H_{20}O_9N_{18}P_2$ (592,40)	ber. 18,25 gef. 18,30	4,42 4,38	—	42,56 42,50	—	—	—	10,46 10,52	—
2	$C_2H_9O_5N_6Cl$ (244,61)	ber. 14,73 gef. 14,69	3,71 3,68	—	—	14,50 14,53	—	—	—	—
3	$C_5H_9O_2N_6Cl$ (220,63)	ber. 27,22 gef. 26,77	4,11 4,13	—	—	16,07 15,68	—	—	—	—
4	$C_3H_{10}O_3N_4Cl_2$ (273,10)	ber. 21,99 gef. 22,26	3,69 3,80	—	—	—	—	—	—	—
5	$C_{13}H_{14}O_2N_6S$ (334,35)	ber. 46,69 gef. 46,65	4,22 4,33	—	25,15 25,51	—	—	9,59 9,80	—	—
6	$C_{13}H_{16}O_4N_6S$ (352,37)	ber. 44,31 gef. 44,12	4,57 4,43	—	—	—	—	—	—	—
7	$C_9H_{15}O_4N_7S$ (317,23)	ber. 34,04 gef. 33,57	4,74 5,05	—	—	—	—	—	—	—
8	$C_{10}H_{16}O_4N_6S$ (316,34)	ber. 37,96 gef. 38,00	5,10 4,86	—	—	—	—	10,13 10,23	—	—
9	$C_{13}H_{24}O_2N_6S$ (392,43)	ber. 39,79 gef. 39,79	6,16 6,22	—	—	—	—	8,17 8,06	—	—
10	$C_{14}H_{18}O_8N_6$ (398,33)	ber. 42,21 gef. 42,46	4,55 4,42	—	21,10 21,18	—	—	—	—	—
11	$C_{13}H_{23}O_6N_6BrS$ (471,35)	ber. 33,12 gef. 33,09	4,92 4,92	20,37 21,57	17,83 17,15	—	16,96 16,62	6,80 6,84	—	—
12	$C_6H_{14}O_4N_{12}Cr$ (370,28)	ber. — gef. —	—	—	45,4 44,7	—	—	—	—	14,1 15,3
13	$C_{19}H_{15}O_4N_8S$ (454,46)	ber. 50,21 gef. 50,42	3,99 4,04	—	—	—	—	7,05 7,34	—	—
14	$C_7H_{10}O_8N_6$ (306,20)	ber. 27,46 gef. 27,65	3,29 3,68	—	27,47 28,92	—	—	—	—	—
15	$C_6H_{18}O_6N_{12}S$ (386,36)	ber. 18,65 gef. 18,70	4,69 4,48	—	43,51 42,69	—	—	8,30 8,35	—	—

(Tabelle 3), dem Melamin-[naphthol-(2)]-<1-azo-4>-benzolsulfonat-(1)¹, kann die Kristallform unter dem Mikroskop als die hellorangegelber, ungemein kleiner, rhombischer, auch sechseitiger, teilweise gerundeter Blättchen erkannt und die Beschreibung von *Radlberger*¹ dahin ergänzt werden. Salz Nr. 14 als Dioxalat² läßt sich auch analog dem Kleesalz auffassen: $C_3H_6N_6$, $C_2H_2O_4 + C_2H_2O_4$; Salz Nr. 15 in Tabelle 3 ist das Sulfat-dihydrat³. Die dort angeführten Verbindungen entsprechen in der Bezifferung denen in Tabelle 1.